

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—192429

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/68
65/04

識別記号

庁内整理番号
6958—4 J
6516—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑭ エポキシド樹脂、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物並びにその重合方法

⑯ 特 願 昭57—75938

⑰ 出 願 昭57(1982)5月6日

優先権主張 ⑱ 1981年5月6日 ⑲ イギリス (GB) ⑳ 8113774

㉑ 発 明 者 エドワード・アービング

イギリス国ケンブリッジ・シービー5オーエーエヌ・パールウエル・スワツフハム・ロード41
⑳ 出 願 人 チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト
スイス国バーゼル市クリベック
ストラーセ141

㉒ 代 理 人 弁理士 尊優美 外1名

明 細 書

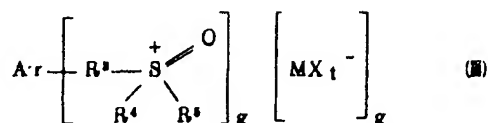
1. 発明の名称

エポキシド樹脂、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物並びにその重合方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 炭素原子に直接結合した2,3-エポキシプロピル基少なくとも1つを含む化合物および

(b) (i) 次式Ⅱ:



(式中、

Arは炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

R²は式: -COCH₂-, -NHCOCH₂-, または -CONHCOCH₂- で表わされる基を表わし、

R⁴は炭素原子数1ないし18のアルキル

基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数5ないし16のアルアルキル基を表わし、

R³は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、炭素原子数5ないし16のアルアルキル基、または炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基を表わすが、ただしR⁴が炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすときはR³は、炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

tは4,5または6であってMの原子価よ

り1だけ大きい数を変えし、

Xはハロゲン原子を改めすが、ただしMがアンチモンを改めし、1が6の数を変えし、残りの5つのXが各々フッ素原子を改めるときには、1つのXはヒドロキシ基を改めしてもよく、そして

gは1または2の数を変えす。)

で改めされる芳香族スルホキソニウム塩と、

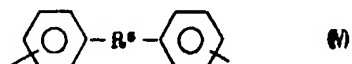
(II) キノン類、過酸化物、及び芳香族ロードソ化合物から選択される有機酸化剤

との混合物の熱重合化量

からなる熱重合性組成物。

(2) 式IIIにおいてArが炭素原子数6ないし18の同素環式アリールまたはアリーレン基を改めす特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 式IIIにおいて、Arがフェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式IV:



フッ素原子、もしくは臭素原子1もしくは2個によって置換されたフェニル基もしくはナフチル基を改めす特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(5) 式IIIにおいてR⁴及びR⁵の各々が、炭素原子数1ないし4のアルキル基を改めす特許請求の範囲第4項記載の組成物。

(6) 式IIIにおいてMX₄⁺がテトラフルオロボレート、ヘキサクロロビスムテート、ヒドロキソペンタフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、またはヘキサフルオロアルセネートを改めす特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(7) (I)の成分が以下の化合物群:

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

(式中、R⁶は炭素-炭素結合、エーテル酸素原子、硫黄原子または次式: -CH₂-, -C(CH₃)₂-, または-SO₂-で改められる基を改めす。)

で改められる基を改めす(但し、上記フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式IVで改められる基は、その単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のアルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、ニトロ基1もしくは2個で置換されていて良く、あるいはまた、塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子1もしくは2個で置換されていてよい。)特許請求の範囲第2項記載の組成物。

(4) 式IIIにおいてR⁴及びR⁵の各々が、炭素原子数多くて12のアルキル基、フェニルもしくはナフチル基、または単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のアルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、もしくはフ

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート、

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート、アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート、

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

1,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート、

p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

及び

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエン ジヘキサフルオロホスフェート

から選択される芳香族スルホキソニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) (a)が2価フェノールのジグリシジルエーテルまたは2価アルコールのジグリシジルエーテルである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(9) 有機酸化剤(II)が、クロルアニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、テトラクロロ-0-ベンゾキノン、またはテトラシアノキノジメタンである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(10) 有機酸化剤(II)が、ベンゾイル ペルオキシド、p-クロロベンゾイル ペルオキシド、クミル ペルオキシド、ラウロイル ペルオキシド、クメン ヒドロペルオキシド、シクロヘキサノン ペルオキシド、エチル メチ

ルケトン ペルオキシド、ジ-イソプロピル ペルオキシジカルボネート、ジ-第三ブチル ペルフタレート、第三ブチル ペルアセテート、または第三ブチル ヒドロペルオキシドである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(11) 有機酸化剤(II)が、ヨードソベンゼン、ヨードソベンゼン ジアセテート、ヨードソベンゼン ビス(トリフルオロアセテート)、4-ニトロヨードソベンゼン、または4-クロロヨードソベンゼン ジアセテートである特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

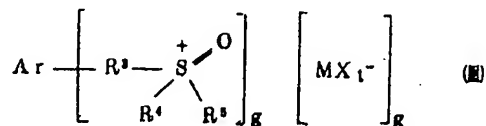
(12) 成分(a)100重量部あたり混合物(b)1ないし15重量部を含有する特許請求の範囲第1項、第2項、または第3項のいずれか1項記載の組成物。

(13) 混合物(b)が、芳香族スルホキソニウム塩(II)重量部あたり有機酸化剤(II)1ないし3重量部からなる特許請求の範囲第1項、第2項、ま

たは第3項のいずれか1項記載の組成物。

(14) (a) 酸素原子に直接結合した2-オキシプロピル基少なくとも1つを含む化合物および

(b) (I)次式Ⅲ:



(式中、

Arは炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

R³は式:-COCH₂-, -NHCOCH₂-, または -CONHCOCH₂- で表わされる基を表わし、

R⁴は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数5ないし16

のアルアルキル基を表わし、

R⁵は炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、炭素原子数5ないし16のアルアルキル基、または炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基を表わすが、ただしR⁴が炭素原子数1ないし18のアルキル基を表わすときはR⁵は、炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

1は4, 5, または6であってMの原子価より1だけ大きい数を表わし、

Xはハロゲン原子を表わすが、ただしMがアンチモンを表わし1が6の数を変えし、残りの5つのXが各々フッ素原子を表わすときには、1つのXはヒドロキソ基を表わ

してもよく、そして

g は 1 または 2 の数を表わす。)

で表わされる芳香族スルホキソニウム塩と

(ii) キノン類、過酸化物、及び芳香族ヨード

ソ化合物から選択される有機酸化剤

との混合物の熱重合化量

からなる熱重合性組成物を加熱することからなる、酸素原子に直接結合した 2,3-エポキシプロピル基を少なくとも 1 つ含有する化合物の重合方法。

09 熱重合性組成物を温度 75℃ ないし 200℃ で 1 ないし 30 分加熱する特許請求の範囲第 14 項記載の重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、カチオン重合性エポキシド、芳香族スルホキソニウム塩、及び有機酸化剤からなる熱重合性組成物及び、これら組成物の積層用樹脂、表面塗料、接着剤等としての使用に関する。

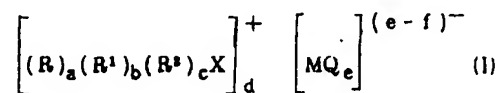
英国特許第 1516511 号明細書中に、モノ-

タロイド原子、例えばアンチモン、鉄、銅、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、ホウ素、またはヒ素を表わし、Q はハロゲン基を表わし、a は 0, 1 または 3 を表わし、b は 0, 1 または 2 を表わし、c は 0 または 1 を表わし、(a+b+c) の合計は 3 または X の原子価を表わし、d は (e-f) と等しく、f は M の原子価であり、2 ないし 7 の整数を表わし、e は f より大きい 8 までの整数を表わす。) で表わされる化合物だけである。

また、同明細書中に、そのオニウム塩を、活性化して、ルイス酸触媒を放出させることによって該組成物の重合または硬化が達成できると及びこのような活性化は該組成物を、温度 150℃ ないし 250℃ に加熱することによって (さらにまた照射に暴露することによって) 達成できることも開示されている。

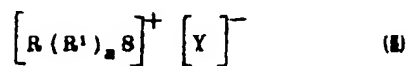
その後の国際出願 (WO 80/01725) 明細書

1,2-エポキシド、エポキシド樹脂 (即ち平均 1 個以上の 1,2-エポキシ基を有する物質) またはこれらの重合性混合物からなる硬化性組成物が、輻射エネルギーに暴露された時ルイス酸触媒の放出によってエポキシド (またはポリエポキシド) を重合もしくは硬化させ得る量存在する酸素、硫黄、セレンもしくはテルルの輻射線感受性芳香族オニウム塩によって重合もしくは硬化し得ることが開示されている。このような塩として明細書中に記載されているのは、次式 I :



(式中、R は 1 個の芳香族基を表わし、R¹ はアルキル基、シクロアルキル基または置換されたアルキル基を表わし、R² は複素環式若しくは縮合環構造を形成する多価脂肪族若しくは芳香族基を表わし、X は酸素原子、硫黄原子、セレンまたはテルルを表わし、M は金属原子またはメ

中で、前記英国特許第 1516511 号明細書は、エポキシド樹脂のようなカチオン重合性有機材料及び、ジアルキルヒドロキシアリアルスルホニウム塩と有機酸化剤 (有機酸化剤は、有機過酸化物、芳香族ヨードソ化合物およびキノン類等を含むが、その他にアゾビス (イソプロピロニトリル) のようなアゾビス (アルキルニトリル) も含む) との混合物からなる熱硬化性組成物について記載している。そのジアルキルヒドロキシアリアルスルホニウム塩は一般式 II :



(式中、R は求核的に結合したヒドロキシ基 1 ないし 3 個を有する炭素原子数 6 ないし 20 の芳香族基を表わし、各々の R¹ は、同一または異なって炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基またはシクロアルキル環もしくは複素環を形成するアルキレン基を表わし、Y は非求核性陰イオンを表わし、及び a は 1 または 2 の数を表わすが、

R¹がアルキレン基を表わすときnは1の数を表わし、R¹がアルキル基を表わすときnは2の数を表わす。)で表わされる。

式Ⅰで表わされる代表的な塩としては、ジメチル 4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル 4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル 4-ヒドロキシナフト-1-イルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、及び 4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三ブチルフェニルチオフェニウム ヘキサフルオロアルセネートが挙げられている。

同じ出願人による他の国際出願 (WO/80/01695) 明細書中で、カチオン重合性有機材料及び實質的に一般式Ⅰで表わされるジアルキル ヒドロキシアリアル スルホニウム塩及び有機アミンまたは遷移金属化合物といった分解促進剤の存在下で用いられる、芳香族ロードソ化合物、キノン類、及び有機過酸化物から選択された有機

ウム ヘキサフルオロホスフェートを、各々、4.5重量部、5重量部及び4重量部を用いた別の実験において：エポキシド樹脂は、120℃で30時間後、150℃で30時間後、及び150℃で40時間後においてもゲル化しなかった。しかしながら、本発明者にはある種の酸化剤の存在下でこのような組成物がすみやかに硬化することを見出した。

前記従来技術において、芳香族スルホニウム塩がエポキシド樹脂に対して加熱硬化または加熱重合作用を有するとは記載されているが、他方、スルホキソニウム塩についてはエポキシド樹脂とともに長時間加熱しても如何なる作用も示さないと思われたことから考えれば、これらスルホキソニウム塩がある種の有機酸化剤の存在条件下でエポキシド樹脂を急速に加熱重合および硬化させたことは予想外のことである。

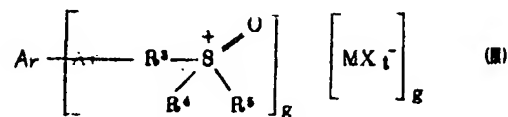
したがって、本発明は、

(a) 炭素原子に直接結合した2,3-エポキシプロピル基を少なくとも1つ含む化合物および

酸化剤からなる硬化剤からなる硬化性組成物が記載されている。その硬化性組成物は、揮発性有機溶剤と共に用いると、発熱性の硬化の結果、軟質または硬質の有機樹脂発泡体を与えると記載されている。

本出願人による未公開の実験で、芳香族スルホキソニウム塩は、2,3-エポキシプロピル基を含むエポキシ化合物と長時間加熱しても効果がないことがわかっている。例えば、ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート2重量部及び最も一般的に用いられる市販のエポキシド樹脂 (2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン) 150重量部からなる組成物は、150℃で30時間の加熱でもゲル化しなかった。芳香族スルホキソニウム塩としてアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-メチル-アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェートまたは、p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニ

(b) (i) 式Ⅱ：



(式中

Arは炭素原子数4ないし25のg価芳香族基を表わし、

R³は式：-COCH₂-, -NHCOCH₂-, または -CONHCOCH₂- の基を表わし、

R⁴は炭素原子数1ないし18、好ましくは炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数3ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数4ないし10のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数4ないし25のアリール基、または炭素原子数5ないし16のアラルキル基を表わし、

R⁵はR⁴と同じ意味を表わすか、あるいは炭素原子数2ないし8のジアルキルアミノ基、またはR⁴が前述のアルキル基を表わす

ときには炭素原子数4ないし8のアリールアミノ基を表わし、

Mは金属原子またはメタロイド原子を表わし、

iは4,5または6であってMの原子価より1だけ大きい数を表わし、

Xはハロゲン原子、好ましくはフッ素原子または塩素原子を表わすが、ただし、Mがアンチモンを表わし、iが6の数を表わし、残りの5つのXが各々フッ素原子を表わすときには、1つのXはヒドロキソ基を表わしてもよく、そして

gは1または2の数を表わす。))

で表わされる芳香族スルホキソニウム塩と

(II) キノン類、過酸化物、及び芳香族エーソ化合物から選択される有機酸化剤

との混合物の熱重合量からなる熱重合性組成物を提供するものである。

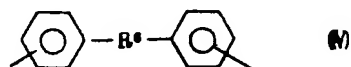
別の観点によれば、本発明は前記本発明の熱重合性組成物を加熱することからなる、炭素原

子に直接結合した2,3-エポキシ-プロピル基を少なくとも1つ含む化合物の重合方法も提供する。

式IIにおいて、Arは同素環式もしくは複素環式アリール基またはアリーレン基を表わしてよく、R⁴及びR⁵は同素環式もしくは複素環式アリール基またはアルアルキル基を表わしてよく、あるいはR⁵は、上記意味の代りに同素環式または複素環式アリールアミノ基を表わしてよく、ここで、「複素環式アリール基」、「複素環式アリーレン基」、及び「複素環式アルアルキル基」とは、芳香族化合物の環の少なくとも1つの-CH₂-または-CH=が炭素原子と異なる原子、通常は窒素原子、酸素原子または硫黄原子で置き換えられている芳香族基を意味する。複素環式アリール基の例としては、2-フリル基及び2-ピリジル基があげられ、複素環式アリーレン基の例としては、フラン-2,4-ジイル及びピリジン-2,6-ジイル基があげられる。複素環式アルアルキル基の例としては、2-フリルメチル基及び

2-ピリジルメチル基があげられ、及び複素環式アルアルキレン基の例としては、フラン-2,4-ジメチレン及びピリジン-2,6-ジメチレン基があげられる。

好ましくはArは炭素原子数6ないし18の複素環式アリールまたはアリーレン基を表わし、例えば、アントリレン、フェナントリレン、またはフルオレニレン基、さらに詳しくは単環式または二環式、特に、フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、もしくはナフチレン基、もしくは式IV:



(式中R⁶は、炭素-炭素結合、エーテル酸素原子、硫黄原子、または、次式: -CH₂-, -C(CH₃)₂-, または-BO₂-で表わされる基を表わす。)

で表わされる基を表わすが但し、上記フェニル基、ナフチル基、フェニレン基、ナフチレン基または式IVで表わされる基は、その単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のア

ルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、ニトロ基1もしくは2個で置換されていて良く、あるいはまた、塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子1もしくは2個で置換されていてよい。適する置換基の具体例として、Arはフェニル基、p-クロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、o-トリル基、p-メトキシフェニル基、2,4-トルイレン基、2,6-トルイレン基、o-, m-, 及びp-フェニレン基、及びメチレンビス-(p-フェニレン基)があげられる。

R⁴及びR⁵は、好ましくは各々、単数もしくは複数の環が、各々炭素原子数1ないし4のアルキル基1もしくは2個、各々炭素原子数1ないし4のアルコキシ基1もしくは2個、またはフッ素原子、塩素原子、もしくは臭素原子1もしくは2個によって置換されうるフェニル基またはナフチル基を表わす。より好ましくは、R⁴およびR⁵は各々炭素原子数1ないし4のアルキル

基を喪失し、最も好ましくは各々メチル基を喪失す。

Mは、好ましくは酸素原子もしくはビスマス原子を喪失し、及び特にアンチモン原子、ヒ素原子、もしくは銻原子を喪失す。したがって、単数または複数の陰イオン MX_4^- は、例えば、ヘキサクロロビスムテートもしくはテトラフルオロボレートに喪失し得るが、最も好ましくはヒドロキソペンタフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、もしくはヘキサフルオロアルセネートを喪失す。

適するスルホキソニウム塩の具体例としては次のものが挙げられる：

ジメチルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート及び相当するヘキサフルオロアンチモネート、

ジフェニルフェナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルス

ルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート及び相当するジヘキサフルオロアンチモネート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート及び相当するヘキサフルオロアルセネート、

3,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート、

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート、

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

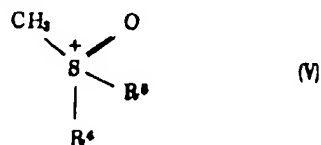
p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート、

及び

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエン ジヘキサフルオロホスフェート。

式Ⅴで表わされるスルホキソニウム塩は、以下の方法で製造されうる。

1. 式Ⅴにおいて、 B^3 が $-COCH_3$ を喪失し、 Ar がアリール基を喪失し、及び g が1の数を喪失すスルホキソニウム塩を製造するには、ベンゾイル クロライドまたはp-トルオイルクロライドのようなアロイル クロライド、 $ArCOC(=O)R^4$ 、を式Ⅴ：



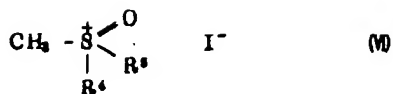
で喪失されるスルホキソニウム イリドと反応させ、総じて式： HMX_4 で表わされる酸で中和する(米国特許第3442901号明細書参照)。酸無水物、 $ArCO-O-COAr$ 、もまたアシル化剤として用い得る。例えば、ジメチルスルホキソニウム メチリド 2 モルと、ベンゾイル クロライド 1 モルを反応させると、ジメチルスルホキソニウムフェナシル イリド

を生成し、これをヘキサフルオロ燐酸またはテトラフルオロ燐酸で中和すると、各々ヘキサフルオロホスフェート($X, MX_4^- = PF_6^-$)またはテトラフルオロボレート($X, MX_4^- = BF_4^-$)が得られる。別の方法として、ヘキサフルオロホスフェート及びヘキサフルオロアルセネートのような類似塩($X, MX_4^- = PF_6^-$ または AsF_6^-)は、クロライドによる複分解によっても得られる場合がある。

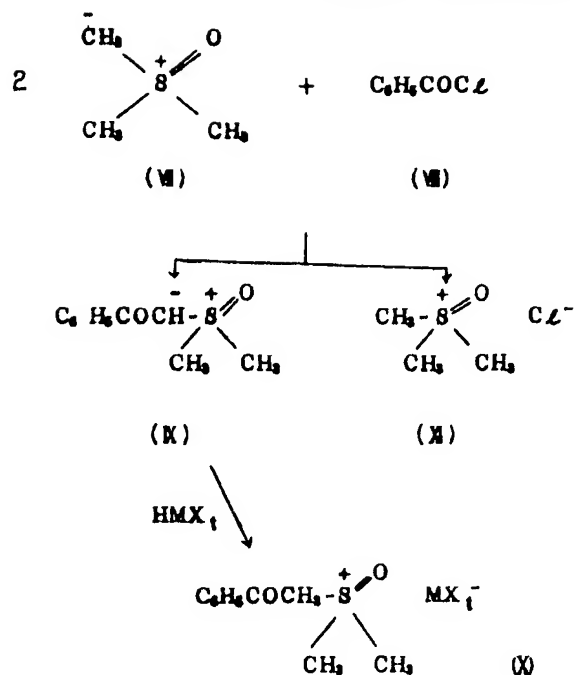
イリドとともに、スルホキソニウム塩が副生成物として形成される；例えば、イリド MO の生成時に、トリメチルスルホキソニウム クロライド MO_3 が副生成物として得られる。この例のように副生成物が芳香族基を含んでいないときは、熱重合化剤としての効果はない。一般に、この副生成物が存在しても支障がないがもし違ひなら、目的生成物のアルアシルスルホキソニウム塩を例えばアセトン中へ抽出することにより副生成物と分離することもできる。

式Ⅴで表わされるオキソスルホキソニウム イリ

Dは、式M:



で変わされるスルホキソニウム アイオダイドを水素化ナトリウムのような強塩基で処理することによって得られる。(イー・ジェイ・コーレイ (E. J. Corey) 及びエム・チャイコフスキー (M. Chaykovsky), 「ジャーナル オブ ディ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J. Amer. Chem. Soc.),」 1962, 84, 867)。



ジメチルスルホキソニウム メチリド (VI) 2 モルと無水安息香酸を反応させると、ジメチルスルホキソニウムフェナシル イリド (K) 及びトリメチルスルホキソニウム ベンゾエートの

混合物を生じ：そのイリドはベンゾエートから分離し、同様に塩化水素で中和することによってクロライドに変換し得る。

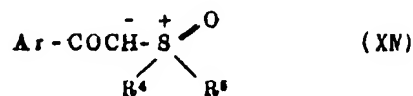
2 式IIIにおいて、R³が-COCH₃-を變わし、及びgが2の数を變わすビス-スルホキソニウム塩を製造するには、式Vで變わされるスルホキソニウム イリド及び式：C₂LCOArCOC₂Lで變わされるアロイレン ジクロライドから類似の方法で得ることができる。

3 式IIIにおいて R³が-COCH₃-を變わし、及びgが1もしくは2で變わされるモノスルホキソニウム塩またはビススルホキソニウム塩を製造するには、式XII: ArCOCHN₃ (XII) で變わされるα-ジアゾアセトフェノンもしくは式：XIII:

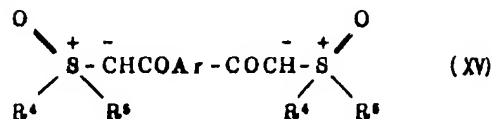


で變わされるビス(α-ジアゾ)化合物を、エム・タケバヤシ (M. Takebayashi) 等、(「ケミストリィ レターズ (Chemistry Letters)」、1973, 809-12) に記載されているように、ア

セチルアセトン銅の存在下で式：R⁴R⁵SO で變わされるスルホキシド1または2モルと反応させることにより式XIV:



で變わされるイリドまたは式XV:

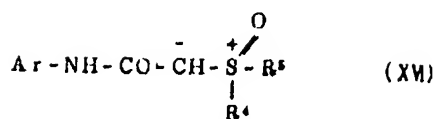


で變わされるビス-イリドを得、これを式：HMX₁ で變わされる酸で処理する。

式IIIにおいてR³がカルバモイル基を含む基を變わさすスルホキソニウム塩は以下の方法で製造され得る。

4 R³が-NHCOCH₃-を變わすスルホキソニウム塩は、式：ArNCO で變わされる芳香族イソシアネートと、式Vで變わされるオキソスルホ

ニウム イリドとの反応で式 XM :



で表わされるカルバモイル イリドを得、これを式 : HMX₁ で表わされる酸で中和することによって得ることができる。オキソスルホニウムイリドとアリール及びアルアルキル イソシアネートとの反応は、ハー・ケーニッヒ (H. König) 及びハー・メツガー (H. Metzger, [「ケミッシュ ベリヒテ (Chem. Ber.)」, 1965, 98, 3735-3747]) に記載されている。

5 R³が -CONHCOCH₃ で表わされる前記の化合物の類似物は、式 : ArCONCO で表わされるアルアシル イソシアネートより類似の方法で製造しうる。アシル イソシアネートとジメチルスルホニウム メチリドの反応は、オ・ツゲ (O. Tsuge) 等。 ([「テトラヘドロン (Tetrahedron)」, 1978, 29, 1983-1990])

成分(4)は例えば、一価アルコールまたはフェノールのグリシジルエーテル例えば、 α -ブチル グリシジル エーテルまたはフェニル グリシジル エーテルのような2,3-エポキシプロピル基一個を有するモノ-も2-エポキシドであるが、グリシジル アクリレートまたはグリシジル メタクリレートのようなグリシジルエステルであってもよい。好ましくは、単数または複数の酸素原子に直接結合している2,3-エポキシプロピル基を、平均分子あたり1つ以上含んでいるエポキシド樹脂である。

このような樹脂としては例えば分子当り2個若しくはそれ以上のカルボン酸基を有する化合物と、エピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下で反応させることによって得られるポリグリシジル及びポリ(β -メチルグリシジル)エステルが挙げられる。このようなポリグリシジルエステルは、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、

に記載されている。

ここで、式 : HMX₁ で表わされる酸のあるものが入手不可能または扱いが難しいときは、ヘキサフルオロホスフェート及びヘキサフルオロアンチモネートのような塩を相当するクロライドもしくは他の適する塩の複分解によって製造してもよい。例えば、ジフェニルフェナシルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートは、ジフェニルフェナシルスルホニウムクロライド水溶液に、ヘキサフルオロ磷酸カリウム水溶液を加えて生じる沈殿によって得られる。ヘキサフルオロアンチモネートは、固体のヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムまたはヘキサフルオロアンチモン酸カリウムをスルホニウム クロライド水溶液に加えることによって製造できる；もしも最初へキサフルオロアンチモン酸ナトリウムまたはカリウムを水に溶かすと、加水分解によって、分離される生成物は、ヒドロキソペンタフルオロアンチモネートである。

スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または二量化若しくは三量化リノール酸のような脂肪族ポリカルボン酸から；テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及び4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式ポリカルボン酸から；及びフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸から誘導することができる。他の適当なポリグリシジルエステルは、ビニル酸のグリシジルエステル特にグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートの重合によって得られる。

更に例えば分子当り少なくとも2個の遊離のアルコール性ヒドロキシル基及び/またはフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物を適当なエピクロロヒドリンとアルカリ性の条件下或いは酸性酸媒の存在下で反応させ、その後アルカリで処理することにより得られるポリグリシジル及びポリ(β -メチルグリシジル)エーテルが挙げられる。これらエーテルはエチレン

リコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロペン-1, 2-ジオール及びポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロペン-1, 3-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタ-1, 5-ジオール、ヘキサ-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロペン、ペンタエリトリット、ソルビトール及びポリ(エピクロロヒドリン)のような非環式アルコールから；レゾルシトール、キニトール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロペン及び1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキシル-5-エンのような脂環式アルコールから；及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アエリン及びp, p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族環を有するアルコールから製造することができる。またはこれらはレゾルシノール及びヒドロキノンのような単環フェノールから及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(或いはビスフェノールFとして知られている)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン(或いはビスフェノールAとして知られている)、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロペン及びホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール及びフルフルアルデヒドのようなアルデヒドとフェノール自体若しくは環が塩素原子または各々炭素原子数9までを含有するアルキル基によって置換されたフェノール(例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール及び4-第三ブチルフェノール)とから形成されたノボラックのような多環フェノールから製造することができる。

異なる種類の酸素原子に結合した2, 3-エポキシプロピル基を冠するエポキシド樹脂として

異なる種類の酸素原子に結合した2, 3-エポキシプロピル基を冠するエポキシド樹脂として

は、例えばグリシジル2-(グリシジルオキシ)ベンゾエート及びフェノールフタレインのジグリシジル誘導体を使用することができる。

所望によっては、エポキシド樹脂の混合物を使用することができる。

本発明に使用するのに特に好ましいエポキシド樹脂は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン及びビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのような二価フェノールの及びブタン-1, 4-ジオールのような二価アルコールの前駆されていてもよいジグリシジルエーテルである。

所望によってはエポキシド樹脂は、多価アルコール即ち分子当たり少くとも2個のアルコール性好ましくは第一ヒドロキシル基を有する化合物と一緒に硬化させてもよい。好ましくは多価アルコールは、エポキシド樹脂の1, 2-エポキシド当たり0.5ないし1.5特に0.75ないし1.25のアルコール性ヒドロキシル基を供給するのに十分な量存在させる。多価アルコールは好ましく

は炭素原子と水素原子のみからなるアルコール性ヒドロキシル基に加えて、場合によってはエーテル酸素原子、アセタールまたはカルボニル基として存在する酸素原子及びハロゲン原子を含有する。多価アルコールが分子量少くとも100そして特に1000以上であるのが更に好ましい。適当な多価アルコールとしては例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリエピクロロヒドリン、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはテトラヒドロフランのグリセロール若しくは1, 1, 1-トリメチロールプロペンの存在下での重合によって得られるポリ(オキシエチレン)-、ポリ(オキシプロピレン)-及びポリ(オキシテトラメチレン)トリオール、ヒドロキシル-末端ポリカプロラクトン、スチレンとアリルアルコールとの共重合体、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシル含有ポリビニルアセタール及びセル

ローズの部分エステル例えばセルローズアセテートブチラートが挙げられる。

有機酸化剤として使用される適当なキノンとしては、例えばクロルアニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、及びテトラシアノキノジメタンが含まれる。

有機酸化剤として使用される適当な過酸化物としては、例えばベンゾイル ペルオキシド、p-クロロベンゾイル ペルオキシド、クミルペルオキシド、ラウロイル ペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、エチル メチル ケトン ペルオキシド、ジ-イソプロピル ペルオキシジカルボネート、ジ-第三ブチル ペルフルオレート、第三ブチル ペルアセテート、及び第三ブチルヒドロペルオキシドが含まれる。過酸化物は促進剤として、例えばジメチルアニリンのような第3級アミン、または遷移金属化合物、特に、コバルト乾燥剤（例えばナフテン酸コバルト）、ステアリン酸コバルト、オクタン酸亜鉛、オク

タン酸鉄、オクタン酸第一スズ、もしくはナフテン酸銅のようなカルボキシレートといっしょに用いてもよい。

有機酸化剤として使用される適当な芳香族ヨードソ化合物としては、例えばヨードソベンゼン、ヨードソベンゼン ジアセテート、ヨードソベンゼン ビス(トリフルオロアセテート)、4-ニトロヨードソベンゼン、及び4-クロロヨードソベンゼン ジアセテートが含まれる。

すでに説明したように、組成物中の芳香族スルホキソニウム塩及び有機酸化剤の成分(a)に対する使用量は、成分(a)を熱重合させうる量に等しい。

その割合はスルホキソニウム塩、有機酸化剤、及び成分(a)を重合または硬化すべき成分(a)の具体的化合物の性質により異なり、さらに有機酸化剤が過酸化物の時には第3級アミンもしくは遷移金属化合物のような促進剤が存在するか否かにもよる。適当な割合は、熱重合技術に精通しているものによってすぐに決定されうるであ

らう。通常は、成分(a) 100重量部あたり、混合物(b) 1ないし15重量部、好ましくは2ないし12.5重量部を用いる。一般に、有機酸化剤 1ないし3重量部と芳香族スルホキソニウム塩 1部が用いられる。

芳香族スルホキソニウム塩及び有機酸化剤は、それらをいっしょに粉砕することによって、またはスルホキソニウム塩及び酸化剤をγ-ブチロラクトン(スルホキソニウム塩の溶剤)でペースト状にして成分(a)と混合することによって容易に成分(a)中に分散させることができる。

その組成物を実質的に完全に重合(または硬化)形に変化させるための加熱温度及び加熱時間は、日常実験によって容易に見出され：典型的には、温度75℃ないし200℃、特に90℃ないし170℃、及び1ないし80分、通常は1ないし12分加熱する。

本発明の新規組成物はさらに、充填剤、強化剤、着色剤、流れ調整剤、離脱剤、及び離型剤のような添加剤を含んでもよい。適当な増量剤、

充填剤、及び強化剤としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、バロチーニ(ballotini)、雲母、石英細粉、炭酸カルシウム、セルローズ、カオリン、ウオラストナイト(Wollastonite)、大きな比表面積を有するコロイドシリカ、粉末ポリ(ビニル クロライド)、及び粉末ポリオレフィン炭化水素例えばポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

本発明の硬化性組成物は、積層用樹脂、ベイント及びラッカー、含浸用及び注型用樹脂、電気工業用の注封用及び絶縁用化合物、及び接着剤として、及びそれらの製品の製造に用いられる。

本発明を次の実施例で詳細に説明する；例中、部及びパーセントは各々重量部及び重量パーセントを表わす。促進効果は、この分野では慣用的な、硬化する前の組成物のゲル化に要する時間の短縮によって示す：ゲル化時間は、テクネ（ケンブリッジ）リミテッド [Techné (Cambridge) Limited]（英国、ケンブリッジ、ダクスフォード）の「テクネ (Techné)」ゲル化タイマーによって決定した。

「エポキシド樹脂Ⅰ」は1,2-エポキシド含量5.16当量/kgの2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのジグリシジルエーテルを示す。

「エポキシド樹脂Ⅱ」は、1,2-エポキシド含量4.3当量/kgのビス(4-ヒドロキシシクロ

ヘキシル)メタンを示す。

「エポキシド樹脂Ⅲ」は、1,2-エポキシド含量6.5当量/kgのジグリシジルヘキサヒドロフタレートを示す。

実施例中用いたスルホキソニウム塩は以下の通りに調製した：

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート

窒素ガス下で、テトラヒドロフラン中の0.4Mジメチルスルホキソニウムメチリド溶液300部に、ベンゾイルクロライド(114部)を10分間かけて滴加した。その混合物を、15時間攪拌し、もはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで、塩化水素ガスを溶液中に吹込んだ。その沈殿を回収し真空下で乾燥して、トリメチルスルホキソニウムクロライドの混じったジメチルフェナシルスルホキソニウムクロライドからなる白い粉末225部を得た。

得られた混合物(225部)を水150部に溶かし、これに水150部中にヘキサフルオロ

リウム40部が溶解している溶液を攪拌しながら加えた。30分後に沈殿した固体を回収、水洗、そして真空下50°-60°Cで乾燥した。

その乾燥した固体の試料(6部)をアセトン20部で抽出した。アセトンを減圧蒸留で留去して実質的にトリメチルスルホキソニウム塩を含まない目的生成物ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(式Ⅲ中、 $Ar=C_6H_5$, $R^2=COCH_3$, $R^4=R^5=CH_3$, $MX^+=PF_6^-$, $g=1$)を融点161°-3°Cの炭黄色固体として得た。メタノールから再結晶して、融点171°Cの無色板状結晶を得た。NMR(アセトン- d_6) 4.15(s-6H), 6.10(s-2H), 7.95(m-5H); IR(KBrディスク) 3020, 2960, 2920, 1675, 1590, 1330, 1310, 1230, 1190, 1035, 980及び840 cm^{-1} ; UV(エタノール) 入極大=254nm。

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェートは、前記の通りにベンゾイルクロライドをジメチルスルホキソニウムメチリド溶液に加えて、ヘキサフルオロ

ホスフェート-ジエチルエーテル錯体45部を20分かけて滴加し、さらに10時間攪拌し、沈殿を回収し、真空下で乾燥し(トリメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート及びジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェートの混合物47部を得る)、そして前記の通りに求めるフェナシル化合物をアセトン中に抽出することからも製造された。

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート

ケーニッヒ(König)及びメッツガー(Metzger), [「ケミッシュペリヒテ(Chem. Ber.)」, 1965, 98, 3740]に記載されている方法に従い製造したジメチル-N-フェニルカルバモイルオキソニウムイリド(105部)を0.5M塩酸110部中に溶かした。これに、水中にヘキサフルオロホスフェートカリウム25部の溶解した溶液を攪拌しながら加えた。分離する白い固体を回収、水洗、及びエタノールから再結晶すると目的生成物(式Ⅲにおいて、 $Ar=C_6H_5$, $R^2=NHCOCH_3$,

$R^4=R^5=CH_3$, $MX\bar{i}=PF_6^-$, $g=1$), 融点 $141^\circ-5^\circ C$ が 8 部得られた; NMR (アセトン- d_6) 4.17 (s-6H), 5.41 (s-2H), 7.1-7.6 (m-5H), 9.90 (s-1H); IR (KBr ディスク) 3310, 3030, 3015, 3000, 2960, 2880, 1665, 1600, 1560, 1490, 1440, 1340, 1240, 1030, 950, 840, 760cm^{-1} ; UV (エタノール) 入極大 = 269nm 。
アセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート

ヘキサフルオロホスフェートに代えて当量のヘキサフルオロヒ酸カリウムを用いて同様の方法で製造した。

アセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート

当量のテトラフルオロ硼酸ナトリウムを代用することにより同様の方法で製造した。

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

同様に製造したジメチル-N-(p-トリル)カルバモイルオキシスルホニウム イリド

$C_2C_6H_4$, $R^2=NHC(=O)CH_3$, $R^4=R^5=CH_3$, $g=1$, $MX\bar{i}=PF_6^-$), 融点 $161-3^\circ C$ を 60 部得た; NMR (アセトン- d_6) 4.17 (s-6H), 5.43 (s-2H), 7.5-7.8 (m-4H), 10.05 (s-1H); IR (KBr ディスク) 3260, 3040, 2980, 2930, 1660, 1540, 1490, 1400, 1320, 1240, 1090, 1040, 840cm^{-1} ; UV (エタノール) 入極大 = 273nm 。

3,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネート

同様に製造したジメチル-N-(3,4-ジクロロフェニル)カルバモイルオキシスルホニウム イリド (56 部) を、0.5 M 塩酸 400 部と攪拌し、水 250 部中へキサフルオロヒ酸カリウム 46 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に固体を回収、水洗、及びエタノールから再結晶した。これによって目的生成物 (式 III において、 $Ar=3,4-C_2Cl_2C_6H_3$, $R^2=NHC(=O)CH_3$, $R^4=R^5=CH_3$, $g=1$, $MX\bar{i}=AsF_6^-$), 融点 $125^\circ-9^\circ C$ を 27 部得た; NMR (アセトン- d_6) 4.22 (s-6H), 5.50 (s-2H), 7.50 (m-2H), 8.03 (m-1H), 10.50

(225 部) を 0.5 M 塩酸 200 部と攪拌し、これに水中にヘキサフルオロリン酸カリウム 37 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に沈殿物を回収、水洗、及び乾燥した; 目的生成物 (式 III において、 $Ar=p-CH_2C_6H_4$, $R^2=NHC(=O)CH_3$, $R^4=R^5=CH_3$, $MX\bar{i}=PF_6^-$, $g=1$), 融点 $131-3^\circ C$ を 60 部得た; NMR (アセトン- d_6) 4.17 (s-6H), 5.43 (s-2H), 7.5-7.8 (m-4H), 10.05 (s-1H); IR (KBr ディスク) 3260, 3040, 2980, 2930, 1660, 1540, 1490, 1400, 1320, 1240, 1090, 1040, 840cm^{-1} ; UV (エタノール) 入極大 = 273nm 。
p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

同様に製造したジメチル-N-(p-クロロフェニル)カルバモイルオキシスルホニウム イリド (49 部) を、0.5 M 塩酸 400 部中攪拌添加し、これに水中にヘキサフルオロリン酸カリウム 37 部溶解した溶液を攪拌しながら加えた。30 分後に沈殿物を回収、水洗、及び乾燥した; 目的生成物 (式 III において、 $Ar=p-$

(s-1H); IR (KBr ディスク) 3650, 3535, 3100, 3020, 2970, 2930, 2850, 1675, 1605, 1530, 1470, 1380, 1330, 1220, 1170, 1050, 710cm^{-1} ; UV (エタノール) 入極大 = 275nm 。
ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

ツグ (Tague) 等、(「テトラヘドロン (Tetrahedron)」, 1973, 29, 1983) に記載されている方法で製造したジメチルスルホキソニウムベンゾイルカルバモイルメチリド (4.8 部) を、0.5 M 塩酸 50 部と攪拌し、これに水中にヘキサフルオロリン酸カリウム 37 部溶解した溶液を加えた。白い固体を回収、水洗、及び真空下で乾燥すると目的生成物 (式 III において、 $Ar=C_6H_5$, $R^2=CONHC(=O)CH_3$, $R^4=R^5=CH_3$, $g=1$, $MX\bar{i}=PF_6^-$) 7 部が得られた; NMR (アセトン- d_6) 4.19 (s-6H), 6.02 (s-6H), 6.02 (s-2H), 7.5-8.2 (m-5H), 9.95 (s-1H); IR (KBr ディスク) 3320, 1710, 1680, 1460, 1360, 1320, 1240, 1170, 1040, $840, 710\text{cm}^{-1}$; UV (エタ

ノール)入極大=274nm。

本発明の組成物において用いられ得る他の芳香族スルホキソニウム塩は以下の通りに製造することができる：

ジメチルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート

ベンゾイル クロライド及びジメチルスルホキソニウムメチリドから製造したジメチルフエナシルスルホキソニウムクロライド及びトリメチルスルホキソニウム クロライドの混合物の試料(5部)を水50部に溶かしこれにヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム67部を攪拌しながら加えた。30分後沈殿固体を回収、水洗、及び真空下で乾燥した。こうしてジメチルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネート(式Ⅲにおいて、 $Ar=C_6H_5$ 、 $R^3=COCH_3$ 、 $R^4=R^5=CH_3$ 、 $g=1$ 、 $MX^+=SbF_6^-$)及びトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネートの混合物8部を得た。前者はメタノールから再結晶することによって分離

できた。

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアルセネート

窒素ガス下で、テトラヒドロフラン18部に溶かしたテレフタロイル クロライド(85部)をテトラヒドロフラン中の0.4Mジメチルスルホキソニウム メチリド溶液300部に、30分かけて滴加した。その混合物を15時間攪拌した後、もはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで、塩化水素ガスをこの溶液中に吹込んだ。その混合物をさらに1時間攪拌し、固形分を回収し真空下で乾燥した。

この固体(5部)の試料を水50部と攪拌し、水100部中にヘキサフルオロヒ酸カリウム(15部)が溶解した溶液を加えた。その混合物を30分間攪拌した後、その固体をろ取してメタノールからの再結晶を数回くり返した。これによって実質的にトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアルセネートを含まない目

的生成物(式Ⅲにおいて、 $Ar=C_6H_5$ 、 $R^3=COCH_3$ 、 $R^4=R^5=CH_3$ 、 $g=2$ 、 $MX^+=AsF_6^-$)淡黄色結晶、融点 $166^\circ-90^\circ C$ を得た；NMR(アセトン- d_6) $4.20(s-12H)$ 、 $4.30(s-4H)$ 、 $8.32(s-4H)$ ；IR(KBr ディスク) $3020, 2930, 1685, 1405, 1310, 1235, 1035, 980, 950$, 及び $700cm^{-1}$ ；UV(エタノール)入極大=311nm。

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート

1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジクロライド及びトリメチルスルホキソニウム クロライドの混合物の試料(5部)を、水100部中で攪拌し、この懸濁液にヘキサフルオロアンチモン酸カリウム18部を少しずつ加えた。さらに30分攪拌した後、こうして得られた1,4-ビス(1-オキソ-2-(ジメチルスルホキソニウム)エチル)ベンゼン ジヘキサフルオロアンチモネート(式Ⅲにおいて、 $Ar=C_6H_4$ 、 $R^3=$

$COCH_3$ 、 $R^4=R^5=CH_3$ 、 $g=2$ 、 $MX^+=SbF_6^-$)及びトリメチルスルホキソニウム ヘキサフルオロアンチモネートの混合物を回収及び真空下で乾燥した。目的塩は、メタノールから再結晶することによってトリメチルスルホキソニウム塩から分離できた。

ジフェニルフエナシルスルホキソニウム ヘキサフルオロホスフェート

ジフェニルスルホキソニウム フェナシリドは、タケバヤシ(Takebayashi)等により(「ケミストリイ レダース(Chemistry Letters)」, 1973, 809)に記載されているアセチルアセトン銅の存在下での α -ジアゾアセトフェノンと、ジフェニルスルホキシドの反応によって製造した。トルエン中のこのイリドの溶液中にもはやそれ以上沈殿が生じなくなるまで塩化水素ガスを通じた。この沈殿物を回収し、真空下で乾燥、及び水に溶解した。等モル量のヘキサフルオロ磷酸カリウム水溶液を加え、15分攪拌後、沈殿したジフェニルフエナシルスルホキソニウ

ム ヘキサフルオロホスフェート(式量において、 $Ar=C_6H_5$, $R^2=COCH_3$, $R^3=R^4=C_6H_5$, $g=1$, $MX^+=PF_6^-$)を分取及び真空下で乾燥した。

2,4-ビス(ジメチルスルホキソニウムメチルカルバモイル)トルエンジヘキサフルオロホスフェート

ケーニッヒ(König)及びメッツガー(Metzger)(上記引用文中)の方法に従って、トルエン-2,4-ジ-イソシアネートと2モルのジメチルスルホキソニウムメチリドの反応によって製造したビス(ジメチルオキソスルフリーレンイリド)(36部)を、0.5M塩酸40部と攪拌した。水中に溶かしたヘキサフルオロ燐酸カリウム(37部)を加え、その混合物を15分攪拌した。固体を浮取し、水洗、及び真空下で乾燥した；目的生成物(式量において、 $Ar=2,4-C_6H_3-(CH_3)_2$, $R^2=NHCOCH_3$, $R^3=R^4=CH_3$, $g=2$, $MX^+=PF_6^-$)5部を得た。

と混ぜ、その混合物を120℃で加熱した。ゲル化時間は、各々、6分、4分、及び2.2分であった。

実施例2

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.45g)及びベンゾイルベルオキシド(0.45g)またはクロルアニル(0.45g)のどちらかをア-ブチロラクトン0.9gと混ぜペースト状にして、エポキシド樹脂115gと160℃で加熱した。ゲル化時間は、各々、1分及び1.1分であった。他の実験で、ベンゾイルベルオキシドを含む混合物の別の試料を100°で加熱した；ゲル化時間は1.8分であった。

実施例3

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.45g)、ア-ブチロラクトン(0.9g)、及びエポキシド樹脂115gを120℃で加熱した；その混合物は30時間加熱後実験をうち切った時にゲル化しなかつ

実施例1

ジメチルフェナシルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.2g)をア-ブチロラクトン0.2gと混ぜペースト状にし、エポキシド樹脂115g中に分散し、150℃で30時間加熱した。その組成物はゲル化しなかつた。

同じスルホキソニウム塩のより多量すなわち、0.45gを、ア-ブチロラクトン0.9gと混ぜてアゾビス(イソブチロニトリル)0.45gの存在下で、エポキシド樹脂115gと、100℃で加熱した。18時間後に試験を終了した時、その組成物はまだなおゲル化していなかつた。(アゾビス(イソブチロニトリル)は、前記WO/01723中に通した酸化剤としてあげられている。

さらに行った3つの実験の各々は、同じスルホキソニウム塩0.45gをア-ブチロラクトン0.9gおよびエポキシド樹脂115gと混ぜ、さらにこれをヨードソベンゼンジアセテート0.9g、2,6-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.45g、またはテトラシアノキノジメタン0.45g

た。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.45gをも含む混合物で同じ実験をくり返した；ゲル化時間は120℃で4分であった。

実施例4

p-メチルアセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロホスフェート(0.3g)をア-ブチロラクトン0.3gと混ぜ、さらにエポキシド樹脂115gを混ぜて、その組成物を150℃で30時間加熱した。その組成物はゲル化しなかつた。別の実験で、同じスルホキソニウム塩0.24g及びア-ブチロラクトン0.48gを、エポキシド樹脂115g及び2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン0.24gと混ぜて、160℃で加熱した。その組成物は5分以内にゲル化した。

実施例5

アセトアニリノジメチルスルホキソニウムヘキサフルオロアルセネート(0.45g)及び2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(0.45g)を、ア-ブチロラクトン0.9gとペース

ト状にし、エポキシド樹脂 I 15g と 120℃ で加熱した：その樹脂は 5 分間でゲル化した。キノンを除いて同じ実験をくり返した：2 時間加熱後実験をうち切った時にゲル化はおこらなかった。

実施例 6

以下の組成物を製造し、160℃ (組成物「a」及び「b」) または 120℃ (組成物「c」及び「d」) で加熱した。

	重量(g)			
	a	b	c	d
3,4-ジクロロアセトアニリノジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロアルセネート	0.45	0.45	0.45	0.45
γ-ブチロラクトン	0.45	0.9	0.9	0.9
クロルアニル	-	0.45	-	-
2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン	-	-	0.45	-
ベンゾイル ペルオキシド	-	-	-	0.45
エポキシド樹脂 I	33	15	15	15
ゲル化時間 (分)	430	8	5	8

実施例 8

ベンゾイルカルバモイルジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート (0.45g) を γ-ブチロラクトンでペースト状にし、エポキシド樹脂 I 15g と混ぜ、120℃ で加熱した：30 時間後に実験を打ち切った時にはゲル化は起こっていなかった。2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノンを加えて同じ実験をくり返した：ゲル化時間は僅か 12 分であった。

実施例 9

アセトアニリノジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート (0.9g) を γ-ブチロラクトン 0.9g 中に溶かしエポキシド樹脂 I 15g と混ぜた。その混合物を 120℃ で加熱した。4 時間加熱した時のみ、軟質ゲルが形成した。

ベンゾイル ペルオキシド 0.45g を加えた混合物で同じ実験をくり返した。ゲル化時間は 30 分であった。

実施例 10

エポキシド樹脂 II (15g) を、γ-ブチロラク

組成物「b」「c」及び「d」のゲル化時間は、それらの 2 つを 160℃ にかえて 120℃ で加熱した場合においても、組成物「a」(本発明外の組成物) のゲル化時間に比べてたいへん短縮されたことは、特に注目すべきものである。

実施例 7

以下の組成物を 150℃ で加熱し、各々のゲル化時間を測定した：

	重量(g)	
	e	f
p-クロロアセトアニリノジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート	0.5	0.5
γ-ブチロラクトン	0.6	0.6
ベンゾイル ペルオキシド	-	0.5
エポキシド樹脂 I	15	15
ゲル化時間 (分)	-	12

比較対照の組成物「e」は、40 時間後に実験を終えた時にゲル化しなかった。これに対して、本発明における組成物「f」においては酸化剤の促進効果が明らかに示された。

トン 0.9g 中に溶かしアセトアニリノジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.9g 及びベンゾイル ペルオキシド 0.9g と混ぜて、110℃ で加熱した。1 時間後に軟質ゲルが生成した。

ベンゾイル ペルオキシドを除いて同じ実験をくり返したが、5 時間の加熱後実験を止めた時にも混合物は粘度上昇さえ認められなかった。

比較の目的で、エポキシド樹脂 III (15g) を 2,5-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン 0.45g、γ-ブチロラクトン 0.9g、及び脂肪族スルホキシニウム塩すなわちトリメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.45g と混ぜて、120℃ で加熱した。2 時間の加熱後実験を終えた時その混合物はゲル化しなかった。

実施例 11

エポキシド樹脂 I 15g、アセトアニリノジメチルスルホキシニウム ヘキサフルオロホスフェート 0.7g、及びクメン ヒドロペルオキシド 0.65g の混合物を 120℃ で熱したところ、70

分間の加熱の後ゲル化した。比較の目的で、クメン ヒドロペルオキシドに代えて、無機酸化剤として過硫酸アンモニウムをアープチロラクトン 0.9g とペースト状にしたものを使って同じ実験をくり返したところ、その混合物は、120℃で3時間加熱後実験を打ち切ったときにはゲル化しなかった。さらに、比較の目的でクメン ヒドロペルオキシドに代えて、他の無機酸化剤として過マンガン酸カリウム (0.5g) をアープチロラクトン 0.9g とペースト状にしたものを使用した実験において：混合物を120℃で3時間加熱後、ゲル化することなく実験を打ち切った。

実施例 12

エポキシド樹脂 I 15g、アープチロラクトン 0.45g でペースト状にしたアセトアニリノジメチルスルホキソニウム テトラフルオロボレート 0.45g、及び 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン 0.45g の混合物を120℃で熱したところ、5分でゲル化した。そのキノンを除いた類似の混合物を120℃で加熱した；その混

合物は4時間後においてゲル化しなかった。

特許出願人

デバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人

特 優 英 (ほか1名)

